

PAT-NO: JP02000185940A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000185940 A

TITLE: HIGH-RIGIDITY GLASS CERAMIC
SUBSTRATE FOR INFORMATION
MAGNETIC MEMORY MEDIUM

PUBL-DATE: July 4, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GOTO, NAOYUKI	N/A
NAKAJIMA, KOSUKE	N/A
ISHIOKA, JUNKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OHARA INC	N/A

APPL-NO: JP10321759

APPL-DATE: November 12, 1998

PRIORITY-DATA: 10062192 (February 26, 1998) , 10271085 (September 25, 1998)
10293566 (October 15, 1998)

INT-CL (IPC): C03C010/14, C03C003/087 , C03C003/091 ,
C03C003/093
C03C003/118 , C03C003/095 , C03C003/097 , C03C003/112 ,
C03C010/06 , C03C010/08 , G11B005/73

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart excellent surface smoothness, a high Young's modulus and a low specific gravity to a glass ceramic substrate by making the glass ceramic substrate have a specified ratio of its

Young's modulus to its
specific gravity and a specific Al₂O₃ content.

SOLUTION: The high-rigidity glass ceramic substrate is prepared so that it may have the ratio of its Young's modulus (GPa)/its specific gravity of 37-63 and the content of Al₂O₃ of 10-20 wt.%. This base plate substantially does not include Na₂O, K₂O, Li₂O, PbO and its main crystal phase comprises at least one selected from cordierite or cordierite solid solution, spinel crystals, solid solution of spinel crystal, enstatite, enstatite solid solution, β -quartz and β -quartz solid solution and the particle sizes of the crystals in individual crystal phases are adjusted to 0.05-0.30 μ m. Further, this base plate has a thermal expansion coefficient of 30×10^{-7} - $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ in the temperature range from -50-+70 $^{\circ}\text{C}$ and the surface roughness Ra after polishing of the substrate is 3-9 \AA ; and the maximum surface roughness Rmax is $\leq 100 \text{\AA}$.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-185940

(P2000-185940A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 3 C 10/14		C 0 3 C 10/14	4 G 0 6 2
3/087		3/087	5 D 0 0 6
3/091		3/091	
3/093		3/093	
3/095		3/095	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-321759	(71) 出願人	000128784 株式会社オハラ 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号
(22) 出願日	平成10年11月12日 (1998. 11. 12)	(72) 発明者	後藤 直雪 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株 式会社オハラ内
(31) 優先権主張番号	特願平10-62192	(72) 発明者	中島 耕介 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株 式会社オハラ内
(32) 優先日	平成10年2月26日 (1998. 2. 26)	(74) 代理人	100070747 弁理士 坂本 徹 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-271085		
(32) 優先日	平成10年9月25日 (1998. 9. 25)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-293566		
(32) 優先日	平成10年10月15日 (1998. 10. 15)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板

(57) 【要約】

【課題】 高記憶密度化のコンタクトレコーディングに対応した表面平滑性と、高速回転ドライブに対応できる高ヤング率・低比重特性を兼ね備えた情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板、その製造方法および情報磁気記憶媒体を提供する。

【解決手段】 ヤング率/比重が37~63の範囲、 $Al_2O_3=10\sim20\%$ 未満にあることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲および $Al_2O_3=10\% \sim 20\%$ 未満の範囲にあることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項2】 Na_2O , K_2O , Li_2O , PbO を実質上含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項3】 前記ガラスセラミックス基板において、その主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項4】 前記ガラスセラミック基板において、各主結晶相の結晶粒子径が $0.05\mu m \sim 0.30\mu m$ であることを特徴とする、請求項1~3いずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項5】 前記ガラスセラミック基板において、 $-50 \sim +70^\circ C$ の範囲における熱膨張係数が、 $30 \times 10^{-7} \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ C$ の範囲であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項6】 前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度 R_a (算術平均粗さ)が $3 \sim 9 \text{ \AA}$ 、表面最大粗さ R_{max} が 100 \AA 以下であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項7】 前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

SiO_2	40	~60%
MgO	10	~20%
Al_2O_3	10	~20%未満
P_2O_5	0	~4%
B_2O_3	0	~4%
CaO	0.5	~4%
BaO	0	~5%
ZrO_2	0	~5%
TiO_2	2.5	~8%
Sb_2O_3	0	~1%
As_2O_3	0	~1%
F	0	~3%
SnO_2	0	~5%
MoO_3	0	~3%
CeO	0	~5%
Fe_2O_3	0	~5%

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することに

より得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および

(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項8】 前記ガラスセラミックスは、ガラス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件として核形成温度が $650^\circ C \sim 750^\circ C$ 、結晶化温度が $750^\circ C \sim 1050^\circ C$ で熱処理することにより得られことを特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板の製造方法。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報記憶装置に用いられる情報磁気記憶媒体用基板、特にランブロード方式で主に用いられる、ニアコンタクトレコーディングあるいはコンタクトレコーディングに対応した、超平滑な基板表面を有し、しかも高速回転に対応し得る高ヤング率・低比重特性を有する、磁気ディスク基板等の情報記憶媒体用ガラスセラミックス基板、およびこの情報磁気記憶媒体用ガラスセラミックス基板の製造方法、ならびに情報磁気記憶媒体用ガラスセラミックス基板に成膜プロセスを施し形成される情報磁気記憶媒体に関する。尚、本明細書において「情報磁気記憶媒体」とは、パーソナルコンピュータのいわゆるハードディスクとして使用されるような、固定型ハードディスク、リムーバブル型ハードディスク、カード型ハードディスクや、データストレージやデジタルビデオカメラ・デジタルカメラにおいて使用可能なディスク状情報磁気記憶媒体を意味する。

【0002】

【従来の技術】近年、従来の固定型情報磁気記憶装置に対して、リムーバブル方式やカード方式等の情報磁気記憶装置が検討、実用段階にありデジタルビデオカメラ・デジタルカメラ等の用途展開も始まりつつある。この様な動向により、パーソナルコンピュータのマルチメディア化やデジタルビデオカメラ、デジタルカメラ等の普及が近年急速に進みつつあり、動画や音声等の大きなサイズのデータを扱うべく、大容量の情報磁気記憶装置が求められている。これに対応するため、情報磁気記憶媒体はビットおよびトラック密度を増加させ、ビットセルのサイズを縮小化して面記録密度を大きくしなければならず、一方磁気ヘッドはビットセルの縮小化に合わせディスク表面により近接して作動する、ニアコンタクトレコーディング、更にコンタクトレコーディング方式を採用

する方向へ進みつつある。

【0003】ところで、従来磁気ディスク用基板材として、アルミニウム合金が広く用いられているが、アルミニウム合金基板では、種々の材料欠陥の影響により、研磨工程における基板表面の突起またはスポット状の凹凸を生じ平坦性、平滑性の面で、前記の高密度磁気記憶媒体用基板として十分でなく、またアルミニウム合金は軟かい材料であるため、ヤング率、表面硬度が低いためドライブの高速回転において振動が激しく変形が生じやすく薄板化に対応することがむずかしいという問題も有している。更にヘッドの接触による変形傷を生じメディアを損傷させてしまう等、今日の高密度記録化に十分対応できない。

【0004】一方、アルミニウム合金基板の問題点を解消する材料として、化学強化ガラスのアルミノシリケートガラス特開平8-48537、特開平5-32431 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) が知られているが、この場合、(1) 研磨は化学強化後に行なわれ、ディスクの薄板化における強化層の不安定要素が高い。また強化相は、長期の使用において経時変化を発生し、磁気特性を悪化させてしまう。(2) ガラス中に Na_2O 、 K_2O 成分を必須成分として含有するため、成膜特性が悪化し、 Na_2O 、 K_2O 溶出防止のための全面バリアコート処理が必要となり、製品の低コスト安定生産性が難しい欠点がある。(3) ガラスの機械的強度を向上させるために化学強化を行っているが、基本的に表面相と内部相の強化応力を利用するものであり、ヤング率は通常のアモルファスガラスと同等である83GPa以下と高速回転ドライブへの使用に限界がある等、やはり高密度磁気記憶媒体用基板としての特性は不十分である。

【0005】更にアルミニウム合金基板や化学強化ガラス基板に対して、いくつかの結晶化ガラスが知られている。例えば、特開平9-35234号公報、EP0781731A1号公報に開示される磁気ディスク用ガラスセラミックス基板は、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系組成から成り、結晶相は二珪酸リチウムと β -スボジューメン、あるいは二珪酸リチウムと β -クリストバライトを析出させたものであるが、高速回転に対するヤング率と比重の関係を全く検討しておらず、何の示唆も与えていない。尚、この系のガラスセラミックスのヤング率は100GPaが限界である。

【0006】これらの低ヤング率を改善すべく、特開平9-77531号公報には $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-TiO}_2$ 系結晶化ガラスが開示されている。この結晶化ガラスは、主結晶相が多量のスピネル結晶で、副結晶として MgTi_2O_6 と他複数の結晶を含み、ヤング率が93.4~160.11GPaの結晶化ガラスおよびこの結晶化ガラスからなる磁気記憶用剛性ディスクを構成する基体であるが、この材料は主結晶相が (Mg/Zn) Al_2O_3 および/または (Mn/Zn)

TiO_4 で表されるスピネル結晶 (副結晶相においては他複数の結晶が選択可能) において Al_2O_3 を多量に含むものであり、後述する本発明のように Al_2O_3 の比較的少ない高ヤング率特性と低比重を兼ね備えた、ガラスセラミックスとは異なるものである。しかも、この様に Al_2O_3 を多量に含むと、原ガラスの溶解性が低下したり、耐失透性が悪化する等の問題を生じ、生産上も好ましくなく、また、高速回転ドライブに必要なヤング率

(GPa)/比重の関係や比重の値そのものについても全く検討されておらず、これらに対する示唆も何ら与えていない。特に比重については全て2.87以上と高いものとなっている。したがって、単に硬質な材料を提案しているにすぎない。しかもこの系の結晶化ガラスは硬度が高くなり過ぎるため、加工性が悪く量産性に劣るという大きな問題があり、高密度情報磁気記憶媒体用基板としての改善効果は不十分なものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術に見られる諸欠点を解消すべく、前記のような高記録密度化動向に対応し得る情報磁気記憶媒体用基板として、溶解性、耐失透性および加工性に優れ、高記憶密度のコンタクトレコーディング化に対応した基板表面の平滑性に優れると同時に、高速回転ドライブに対応した高ヤング率・低比重特性を兼ね備えた情報磁気記憶媒体用ガラスセラミックス基板、およびその製造方法ならびにこのガラスセラミック基板上に磁気媒体の被膜を形成してなる情報磁気記憶媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解消するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意試験研究を重ねた結果、高速回転ドライブに対応するためには、情報磁気記憶媒体基板は高速回転時のたわみによるディスク振動を防止すべく、高剛性、低比重でなければならず、このため最適な基板のヤング率と比重の比はヤング率 (GPa)/比重=37~63であることを発見し、本発明に到達した。また本発明者は、上記目的を達成するために主結晶相が (1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および (2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることに限定され、且つ各析出結晶粒子は、いずれも微細な球状粒子形状であり、原ガラスの溶解性、耐失透性および研磨加工性に優れ、研磨後の表面もより平滑性に優れ、高速回転に対応した高ヤング率と低比重を兼ね備えている、情報磁気記憶媒体用ガラスセラミック基板が得られることを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち、請求項1に記載の発明は、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率 (GPa)/比重=37~63の範囲および $\text{Al}_2\text{O}_3=10\%\sim 20\%$ 未満の範囲であることを特徴と

10

20

30

40

50

する、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項2に記載の発明は、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 PbO を実質上含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項3に記載の発明は、前記ガラスセラミックス基板において、その主結晶相は、

(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項4に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、各主結晶相の結晶粒子径が $0.05\mu\text{m}\sim 0.30\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項5に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、 $-50\sim +70^\circ\text{C}$ の範囲における熱膨張係数が、 $30\times 10^{-7}\sim 50\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項6に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度 R_a (算術平均粗さ)が $3\sim 9\text{\AA}$ 、表面最大粗さ R_{max} が 100\AA 以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項7に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

SiO_2	40	$\sim 60\%$
MgO	10	$\sim 20\%$
Al_2O_3	10	$\sim 20\%$ 未満
P_2O_5	0	$\sim 4\%$
B_2O_3	0	$\sim 4\%$
CaO	0.5	$\sim 4\%$
BaO	0	$\sim 5\%$
ZrO_2	0	$\sim 5\%$
TiO_2	2.5	$\sim 8\%$
Sb_2O_3	0	$\sim 1\%$
As_2O_3	0	$\sim 1\%$
F	0	$\sim 3\%$
SnO_2	0	$\sim 5\%$
MoO_3	0	$\sim 3\%$
CeO	0	$\sim 5\%$
Fe_2O_3	0	$\sim 5\%$

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することにより得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および

(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを

特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項8に記載の発明は、前記ガラスセラミックスは、ガラス原料を熔融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件として核形成温度が $650^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 、結晶化温度が $750^\circ\text{C}\sim 1050^\circ\text{C}$ で熱処理することにより得られことを特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板の製造方法であり、請求項9に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスクである。尚、本明細書において、スピネル結晶とは、 $(\text{Mg}$ および/または $\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Mg}$ および/または $\text{Zn})_2\text{TiO}_4$ 、前記2結晶間の固溶体としての混合物の中から選ばれる少なくとも一種以上を指しており、また、固溶体とは、前記各結晶にその他の成分が一部、置換および/または侵入したものを指す。

【0010】本発明のガラスセラミックの物理的特性、主結晶相と結晶粒径、表面性状、組成範囲を上記のように限定した理由を以下に示す。尚、組成については、原ガラスと同様酸化物基準で表示する。

【0011】まずは、ヤング率および比重について述べる。前記のように、記録密度およびデータ転送速度を向上するために、情報磁気記憶媒体基板の高速回転化傾向が進行しているが、この傾向に対応するには、基板材は $10000\text{rev}/\text{分}$ 以上の高速回転時のたわみによるディスク振動を防止すべく、高剛性、低比重でなければならない。単に高剛性であっても、比重が大きければ、高速回転時にその重量が大きいことによつたたわみが生じ、振動が発生する。逆に低比重でも剛性が小さければ、同様に振動が発生する。したがって、高剛性でありながら、低比重という一見相反する特性のバランスを取らなければならない。その範囲はヤング率(GPa)/比重 $=37\sim 63$ であることが判った。好ましい範囲は、ヤング率(GPa)/比重 $=40\sim 63$ であり、更に好ましい範囲はヤング率(GPa)/比重 $=47\sim 63$ であり、最も好ましい範囲はヤング率(GPa)/比重 $=50\sim 63$ である。尚、剛性についてもより好ましい範囲があり、例えば低比重であっても前記振動発生問題の点からすると、少なくとも 120GPa 以上が好ましいが、基板の加工性や比重の増加から勘案して上限は 150GPa 以下が好ましい。比重についても同様で、前記振動発生問題の点からすると、例えば高剛性であっても 3.50 以下でないと、その自重により高速回転時に基板の振動が発生しやすくなり、逆に比重が 2.3 未満では所望の剛性を有する基板を実質上得難い。この点を考慮した時の好ましい比重の範囲は $2.5\sim 3.3$ である。

【0012】次に Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 PbO 成分についてであるが、磁性膜の高精度化、微細化において、材料中に Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 成分を含有する

と、基板が高温となる成膜工程においてこれらのイオンが磁性膜中に拡散（特に成膜温度の高いバリウムフェライト垂直磁化膜では顕著である）し、磁性膜粒子の粗大化や配向性が悪化するため、これらの成分を実質的に含有しないことが重要である。また環境上好ましくないPbO成分も含有すべきではない。

【0013】次に主結晶相についてであるが、まず本発明の側面において主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴としている。これは上記結晶相が、良好な加工性を有し、剛性増加にも寄与し、析出結晶粒径が比較的小さくすることができ、更に、他の結晶相よりも格段の低比重化が実現できるという有利な面があるためである。尚、前記各結晶相において、コージェライト、スピネル結晶、エンスタタイト、 β -石英の各結晶相の析出とその割合は、MgO、SiO₂、Al₂O₃の含有割合により、またこれら4結晶相とこれら4結晶相の固溶体相の析出とその割合は、MgO、SiO₂、Al₂O₃とその他の成分の含有割合により決定される。

【0014】次に析出結晶粒径と表面粗度についてであるが、先に述べたように、記録密度向上のためのニアコンタクトレコーディングやコンタクトレコーディング方式に対応するには、情報磁気記憶媒体の表面の平滑性が従来品よりも良好でなければならない。従来レベルの平滑性で磁気媒体への高密度入出力を行おうとしても、ヘッドと媒体間の距離が大きいため、磁気信号の入出力を行うことができない。またこの距離を小さくしようとすると、媒体の突起とヘッドが衝突し、ヘッド破損や媒体破損を引き起こしてしまう。この様な理由から、ニアコンタクトレコーディングやコンタクトレコーディング方式に対応するためには、ディスク用基板表面の平滑性は、表面粗度(Ra)=3~9Å、最大粗さ(Rmax)=100Å以下であることが必要である。好ましくは、表面粗度(Ra)=3~7Å、最大粗さ(Rmax)=95Å以下であり、更に好ましくは、表面粗度(Ra)=3~6Å、最大粗さ(Rmax)=90Å以下である。

【0015】次にこれら析出結晶の粒子形態と粒径についてであるが、本願のようなガラスセラミックス基板のように高剛性で且つ超平滑性（データ領域で3~9Å）を有するガラスセラミックス基板を得るためには、その結晶粒子と形状が重要な因子となる。上記各結晶の結晶粒径より大きくても小さくても、所望の強度および表面粗度は得られない。

【0016】次に熱膨張率についてであるが、ビットおよびトラック密度を増加させ、ビットセルのサイズを縮小化するにおいては、媒体と基板の熱膨張係数の差が大

きく影響する。このため、-50~+70℃の温度範囲における熱膨張係数は、 $30 \times 10^{-7} \sim 50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが必要である。

【0017】次に組成限定理由について述べる。まずSiO₂成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶相として析出するコージェライト、コージェライト固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が40%未満では、得られたガラスセラミックスの析出結晶相が不安定で組織が粗大化し、また、60%を超えると原ガラスの溶融・成形性が困難になる。尚、これら結晶相を析出するには熱処理条件も重要な因子となるが、より広い熱処理条件とすることができる、より好ましい範囲は48.5~58.5%である。

【0018】MgO成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶相として析出するコージェライト、コージェライト固溶体、スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が10%未満では、所望とする結晶が得られず、得られたガラスセラミックスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすく、さらに溶融性が悪化する。また20%を超えると失透性が悪化する。尚、SiO₂と同様の理由による、より好ましい範囲は13~20%である。

【0019】Al₂O₃成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶相として析出するコージェライト、コージェライト固溶体、スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、 β -石英固溶体結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が10%未満では、所望とする結晶相が得られず、得られたガラスセラミックスの析出結晶相が不安定で組織が粗大化しやすく、さらに溶融性が悪化する。また20%以上では原ガラスの溶融性および失透性が悪化すると共に、スピネル結晶の析出量が異常に多くなって、硬度を必要以上に高くし、研磨等における加工性が著しく低下する。尚、上記と同様の理由による好ましい範囲は10~18%未満、特に好ましい範囲は10~17%である。

【0020】P₂O₅成分は、ガラスの結晶核形成剤として機能する上に、原ガラスの溶融・成型性の改善と耐失透性を改善するために効果的であるが、4%以内で十分である。尚、好ましい範囲は1~3%である。

【0021】B₂O₃成分は、原ガラスの溶解成形時の粘度をコントロールするのに効果的であるが、その量は、4%以内で十分である。

【0022】CaO成分は、ガラスの溶融性を向上させるのと同時に析出結晶相の粗大化を防止する成分であるが、その量が0.5%未満では上記効果が得られず、また、4%を超えると析出結晶の粗大化、結晶相の変化および化学的耐久性が悪化する。尚、好ましい範囲は1~3%である。

【0023】BaO成分はガラスの溶融性を向上させるために添加しうるが、その量は5%で十分である。尚、好ましい範囲は1~3%である。

【0024】ZrO₂成分およびTiO₂成分は、ガラスの結晶核形成剤として機能する上に、析出結晶相の微細化と材料の機械的強度向上、および化学的耐久性の向上に効果を有する事が見出された極めて重要な成分であるが、ZrO₂成分は5%以内で十分であり、TiO₂成分は、2.5%未満では上記効果が得られず、8%を超えると原ガラスの溶融が困難となり、耐失透性が悪化する。尚、上記SiO₂と同様の理由による、より好ましい範囲は2~8%である。

【0025】Sb₂O₃、As₂O₃成分は、ガラス溶融の際の清澄剤として使用するが、それぞれ1%以内で十分である。

【0026】F成分は、ガラスの溶融性を向上させるのに添加し得るが、3%以内で十分である。

【0027】SnO₂、MoO₃、CeO、Fe₂O₃成分は、ガラスの着色剤または着色することによる表面欠陥の検出感度の向上、およびLD励起固体レーザーの吸収特性を向上させるのに各成分の合計で5%まで添加し得る。また、MoO₃成分は3%以内が好ましい。尚、SnO₂、MoO₃成分は、熱処理前のガラス状態では透光性があるが、熱処理結晶化後に着色化するという重要な*

*成分である。

【0028】そして本発明の情報磁気記憶媒体用ガラスセラミック基板を製造するには、上記の組成を有するガラスを溶解し、熱間成形および/または冷間加工を行った後650℃~750℃の範囲の温度で1~12時間熱処理して結晶核を形成し、続いて750℃~1050℃の範囲の温度で約1~12時間熱処理して結晶化を行う。

【0029】

10 【発明の実施の形態】次に本発明の好適な実施例について説明する。表1~表7は本発明の磁気ディスク用ガラスセラミック基板の実施組成例(No.1~17)および比較組成例として従来の化学強化ガラスのアルミノシリケートガラス(特開平8-48537号公報)を比較例1、Li₂O-SiO₂系ガラスセラミックス(特開平9-35234号公報)を比較例2、SiO₂-Al₂O₃-MgO-ZnO-TiO₂系結晶化ガラス(特開平9-77531号公報)を比較例3として、その組成、核形成温度、結晶化温度、結晶相、結晶粒子径、ヤング率、比重、ヤング率(GPa)/比重、研磨後の表面粗度(Ra)、最大表面粗さ(Rmax)、-50~+70℃における熱膨張係数を示す。

【0030】

【表1】

	実 施 例		
	1	2	3
SiO ₂	54.0	56.8	57.5
MgO	14.0	16.0	16.0
Al ₂ O ₃	19.5	17.0	14.0
P ₂ O ₅	-	-	1.0
B ₂ O ₃	-	1.0	2.0
CaO	2.0	2.2	2.5
BaO	2.0	-	-
ZrO ₂	-	-	0.5
TiO ₂	5.0	5.5	6.0
Sb ₂ O ₃	-	-	-
As ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
F	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3.0	1.0	-
核形成温度	670	700	680
結晶化温度	1000	950	930
結晶相 粒子径	コージェライト	コージェライト	コージェライト
	0.3μm	0.3μm	0.3μm
	光°補 0.1μm	光°補 0.1μm	1/3ライト 0.1μm
ヤング率 (GPa)	135	128	143
比重 (g/cc)	2.65	2.60	2.58
ヤング率(GPa)/比重	50.9	49.2	55.4
表面粗度 Ra (Å)	9	7	8
最大表面粗さ Rmax (Å)	98	81	78
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	37	35	46

【0031】

* * 【表2】

	実 施 例		
	4	5	6
SiO ₂	57.1	45.6	56.0
MgO	14.0	18.0	10.4
Al ₂ O ₃	17.9	19.5	15.0
P ₂ O ₅	—	3.0	—
B ₂ O ₃	3.0	2.5	3.0
CaO	2.0	2.0	3.8
BaO	—	0.5	—
ZrO ₂	—	—	—
TiO ₂	5.5	8.0	7.0
Sb ₂ O ₃	—	—	—
As ₂ O ₃	0.5	0.9	—
F	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	4.8
核形成温度	650	650	720
結晶化温度	980	940	1000
結晶相 粒子径	コージェライト	コージェライト	コージェライト
	0.3 μm	0.3 μm	0.3 μm
	β-石英 0.1 μm	β-石英 0.1 μm	β-石英 0.1 μm
ヤング率 (GPa)	133	121	141
比重 (g/cc)	2.64	2.50	2.90
ヤング率 (GPa)/比重	50.4	48.4	48.6
表面粗度 Ra (Å)	5	4	9
最大表面粗さ R _{max} (Å)	64	48	94
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	30	48	36

【0032】

※ ※ 【表3】

	実 施 例		
	7	8	9
SiO ₂	59.5	60.0	41.7
MgO	17.0	19.5	17.0
Al ₂ O ₃	12.0	10.9	18.7
P ₂ O ₅	3.0	0.9	3.9
B ₂ O ₃	2.0	1.5	1.0
CaO	0.5	—	3.8
BaO	2.0	—	—
ZrO ₂	—	—	2.8
TiO ₂	4.0	3.5	6.6
Sb ₂ O ₃	—	0.9	0.5
As ₂ O ₃	—	—	—
F	—	2.8	—
Fe ₂ O ₃	—	—	4.0
核形成温度	700	730	750
結晶化温度	960	1000	1050
結晶相 粒子径	ナノクリスタ 0.3 μm	ナノクリスタ 0.3 μm	ナノクリスタ 0.3 μm
	β-石英	β-石英	β-石英
	0.1 μm	0.1 μm	0.1 μm
ヤング率 (GPa)	138	120	151
比重 (g/cc)	2.81	2.60	2.65
ヤング率(GPa)/比重	49.1	46.2	57.0
表面粗度 Ra (Å)	6	8	7
最大表面粗さ Rmax (Å)	70	78	67
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	32	41	38

【0033】

* * 【表4】

	実施例		
	10	11	12
SiO ₂	45.1	55.0	56.0
MgO	18.0	18.0	11.0
Al ₂ O ₃	19.5	10.0	14.5
P ₂ O ₅	3.0	1.0	2.0
B ₂ O ₃	2.5	3.5	3.0
CaO	2.0	3.0	4.0
BaO	0.5	1.0	4.0
ZrO ₂	—	5.0	—
TiO ₂	7.5	2.5	4.0
Sb ₂ O ₃	—	0.5	0.5
As ₂ O ₃	0.9	—	—
F	—	—	—
Fe ₂ O ₃	SnO ₂ =1.0	MoO ₃ =0.5	CeO=1.0
核形成温度	650	750	670
結晶化温度	940	1050	1050
結晶相 粒子径	コージェライト 0.3 μm	コージェライト 0.3 μm	コージェライト 0.3 μm
	β-石英 0.1 μm	β-石英 0.1 μm	β-石英 0.1 μm
ヤング率 (GPa)	121	143	122
比重 (g/cc)	2.50	2.90	2.70
ヤング率(GPa)/比重	48.4	49.3	45.2
表面粗度 Ra (Å)	4	6	8
最大表面粗さ Rmax (Å)	48	78	76
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	48	36	41

【0034】

* * 【表5】

	実施例		
	13	14	15
SiO ₂	55.5	50.0	56.2
MgO	18.0	13.0	11.0
Al ₂ O ₃	10.0	18.0	14.5
P ₂ O ₅	1.0	3.1	2.0
B ₂ O ₃	3.5	3.9	3.0
CaO	3.0	1.0	4.0
BaO	1.0	3.0	4.8
ZrO ₂	5.0	—	—
TiO ₂	2.5	7.5	4.0
Sb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
As ₂ O ₃	—	—	—
F	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—
核形成温度	750	670	670
結晶化温度	1050	900	1050
結晶相 粒子径	コージェライト 0.3 μm	コージェライト 0.1 μm	コージェライト 0.3 μm
	β-石英	β-石英	β-石英
	0.1 μm	0.1 μm	0.1 μm
ヤング率 (GPa)	143	120	122
比重 (g/cc)	2.90	3.10	2.70
ヤング率(GPa)/比重	49.3	38.7	45.2
表面粗度 Ra (Å)	6	5	8
最大表面粗さ R _{max} (Å)	78	49	76
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	36	42	41

【0035】

* * 【表6】

	実施例	
	16	17
SiO ₂	55.0	53.5
MgO	15.0	15.0
Al ₂ O ₃	17.0	18.0
P ₂ O ₅	1.0	2.0
B ₂ O ₃	2.0	—
CaO	1.0	2.0
BaO	4.0	2.0
ZrO ₂	—	—
TiO ₂	4.5	7.0
Sb ₂ O ₃	0.5	—
As ₂ O ₃	—	0.5
F	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—
核形成温度	700	700
結晶化温度	950	970
結晶相 粒子径	コージェライト	コージェライト
	0.3 μm	0.3 μm
	β-石英	β-石英
	0.1 μm	0.1 μm
ヤング率 (GPa)	128	134
比重 (g/cc)	2.80	2.77
ヤング率(GPa)/比重	44.4	48.4
表面粗度 Ra (Å)	7	6
最大表面粗さ Rmax (Å)	68	61
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	37	30

【0036】

* * 【表7】

	比較例		
	1	2	3
SiO ₂	62.0	78.5	43.0
MgO	—	—	—
Al ₂ O ₃	16.0	4.4	26.8
P ₂ O ₅	—	2.0	—
ZnO	—	—	23.0
Li ₂ O	7.0	12.5	—
他のアルカリ成分	Na ₂ O=9.0	K ₂ O=2.8	K ₂ O=2.4
ZrO ₂	4.0	—	—
TiO ₂	—	—	—
Sb ₂ O ₃	0.5	0.2	—
As ₂ O ₃	—	—	—
SnO ₂	—	—	—
MoO ₃	—	—	—
CeO	—	—	—
その他の成分	—	—	Ga ₂ O ₃ =4.8
核形成温度	—	450	800
結晶化温度	—	850	950
結晶相 粒子径	—	三珪酸リチウム	スピネル
	—	0.10μm	0.10μm
	—	α-クワツハライト	
	—	0.30μm	
ヤング率 (GPa)	82	92	110.5
比重 (g/cc)	2.54	2.51	3.24
ヤング率 (GPa)/比重	32.3	36.0	34.1
表面粗度 Ra (Å)	8	11	65
最大表面粗さ Rmax (Å)	86	140	679
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) (-50~+70°C)	70	61	53

【0037】本発明の上記実施例のガラスは、いずれも酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の原料を混合し、これを通常の溶解装置を用いて約1350~1490℃の温度で溶解し攪拌均質化した後ディスク状に成形して、冷却しガラス成形体を得た。その後これを650~750℃で約1~12時間熱処理して結晶核形成後、750~1050℃で約1~12時間熱処理結晶化して、所望のガラスセラミックを得た。ついで上記ガラスセラミックを平均粒径5~30μmの砥粒にて約10分~60分ラッピングし、その後平均粒径0.5~2μmの酸化セリウムにて約30分~60分間研磨し仕上げた。

【0038】表1~7に示されるとおり、本発明と従来のアルミノシリケート化学強化ガラス、Li₂O-SiO₂系ガラスセラミックス、SiO₂-Al₂O₃-MgO-ZnO-TiO₂系ガラスセラミックスの比較例とでは、ガラスセラミックスの結晶相が異なり、ヤング率と比重の関係においても、アルミノシリケート化学強化ガラス、Li₂O-SiO₂系ガラスセラミックスに比較し高剛性もしくは低比重である。本比較例における、比較*

*的高剛性・低比重のSiO₂-Al₂O₃-MgO-ZnO-TiO₂系ガラスセラミックスは、非常に硬質な材料であるために、表面粗度において所望の値が得られなかった。これに対し本発明のガラスセラミックスは加工性に優れ、目的とする平滑性が充分得られ、加えて、結晶異方性、異物、不純物等の欠陥がなく組織が緻密で均質・微細であり、種々の薬品や水による洗浄、あるいはエッチングにも耐え得る化学的耐久性を有するものであった。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、上記従来技術に見られる諸欠点を解消しつつ、溶解性、耐失透性および加工性に優れ、高記憶密度のコンタクトレーコーディング化に対応した基板表面の平滑性に優れると同時に、高速回転ドライブに対応した高ヤング率・低比重特性に兼ね備えた情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板およびその製造方法ならびにこのガラスセラミック基板上に磁気媒体の被膜を形成してなる情報磁気記憶媒体を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年10月13日(1999. 10. 13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲および $Al_2O_3=10$ 重量%~20重量%未満の範囲にあることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項2】 Na_2O , K_2O , Li_2O , PbO を実質上含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項3】 前記ガラスセラミックス基板において、その主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項4】 前記ガラスセラミック基板において、各主結晶相の結晶粒子径が $0.05\mu m \sim 0.30\mu m$ であることを特徴とする、請求項1~3いずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項5】 前記ガラスセラミック基板において、 $-50 \sim +70^\circ C$ の範囲における熱膨張係数が、 $30 \times 10^{-7} \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ C$ の範囲であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項6】 前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度Ra(算術平均粗さ)が $3 \sim 9 \text{ \AA}$ 、表面最大粗さRmaxが 100 \AA 以下であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項7】 前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

SiO_2	40	~60%
MgO	10	~20%
Al_2O_3	10	~20%未満
P_2O_5	0	~4%
B_2O_3	0	~4%
CaO	0.5	~4%
BaO	0	~5%
ZrO_2	0	~5%
TiO_2	2.5	~8%

Sb_2O_3	0	~1%
As_2O_3	0	~1%
F	0	~3%
SnO_2	0	~5%
MoO_3	0	~3%
CeO	0	~5%
Fe_2O_3	0	~5%

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することにより得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項8】 前記ガラスセラミックスは、ガラス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件として核形成温度が $650^\circ C \sim 750^\circ C$ 、結晶化温度が $750^\circ C \sim 1050^\circ C$ で熱処理することにより得られことを特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板の製造方法。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】すなわち、請求項1に記載の発明は、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲および $Al_2O_3=10$ 重量%~20重量%未満の範囲であることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項2に記載の発明は、 Na_2O , K_2O , Li_2O , PbO を実質上含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項3に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、その主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板であり、請求項4に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、各主結晶相の結晶粒子径が $0.05\mu m \sim 0.30\mu m$ であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性

ガラスセラミックス基板であり、請求項5に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、 $-50 \sim +70^\circ\text{C}$ の範囲における熱膨張係数が、 $30 \times 10^{-7} \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項6に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度Ra（算術平均粗さ）が $3 \sim 9 \text{ \AA}$ 、表面最大粗さRmaxが 100 \AA 以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項7に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

SiO ₂	40	～60%
MgO	10	～20%
Al ₂ O ₃	10	～20%未満
P ₂ O ₅	0	～4%
B ₂ O ₃	0	～4%
CaO	0.5	～4%
BaO	0	～5%
ZrO ₂	0	～5%
TiO ₂	2.5	～8%
Sb ₂ O ₃	0	～1%
As ₂ O ₃	0	～1%
F	0	～3%
SnO ₂	0	～5%

MoO ₃	0	～3%
CeO	0	～5%
Fe ₂ O ₃	0	～5%

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することにより得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項8に記載の発明は、前記ガラスセラミックスは、ガラス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件として核形成温度が $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 、結晶化温度が $750^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ で熱処理することにより得られことを特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板の製造方法であり、請求項9に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスクである。尚、本明細書において、スピネル結晶とは、(Mgおよび/またはZn)Al₂O₄、(Mgおよび/またはZn)₂TiO₄、前記2結晶間の固溶体としての混合物の中から選ばれる少なくとも一種以上を指しており、また、固溶体とは、前記各結晶にその他の成分が一部、置換および/または侵入したものを指す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

)

C03C 3/097

3/112

3/118

10/06

10/08

G11B 5/73

(72)発明者 石岡 順子

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

C03C 3/097

3/112

3/118

10/06

10/08

G11B 5/704

Fターム(参考) 4G062 AA11 AA18 CC01 CC09 DA05
DA06 DB04 DC01 DC02 DC03
DD01 DD02 DD03 DE01 DF01
EA01 EB01 EC01 ED04 EE02
EE03 EF01 EG01 EG02 EG03
FA01 FB03 FC01 FC02 FC03
FD01 FE01 FE02 FE03 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
FL02 FL03 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 GE02 GE03
HH01 HH03 HH05 HH07 HH08
HH09 HH11 HH12 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
KK05 KK07 KK10 MM27 NN33
NN40 PP05 QQ02 QQ06 QQ08
5D006 CB04 CB07 DA03 FA09